

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41135

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 220/44

2/04

212/08

識別記号

MMY

MAY

MJV

庁内整理番号

8619-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-144241

(22) 出願日 平成7年(1995)5月19日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 1 8 1 4 9 . 3

(32) 優先日 1994年5月25日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS  
CHAFTドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル  
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 リカルダ・ライベリヒ

ドイツ62332ランゲン・ズユートリヘリン  
グシュトラッセ191アー

(72) 発明者 ハンス・ウルリヒ・ドゥメルスドルフ

ドイツ51399ブルシャイト・アホルンペー  
ク15アー

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

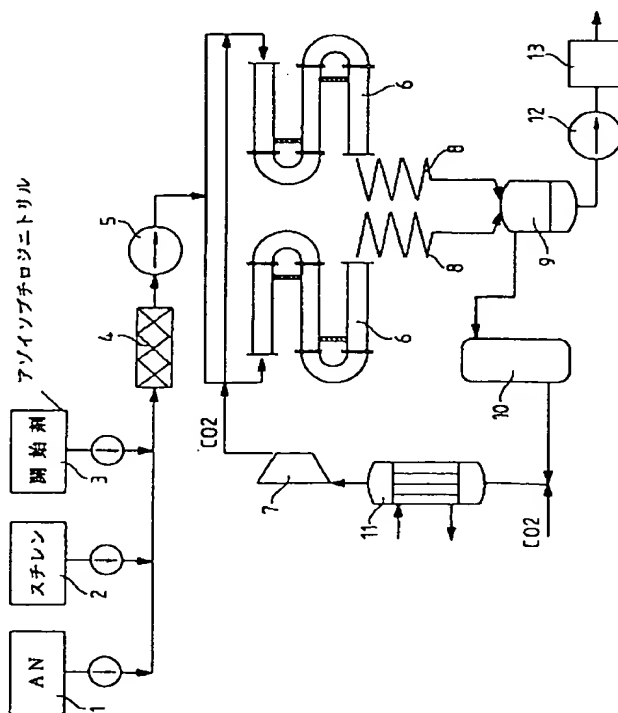
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン-アクリロニトリルコポリマーを製造するための方法

(57) 【要約】

【構成】 希釈剤としての超臨界二酸化炭素中で、必要に応じてラジカル開始剤の存在下で、重合によってスチレン-アクリロニトリルコポリマーを製造するための方法。

【効果】 希釈剤として超臨界二酸化炭素を使用することによって、反応の熱の放散がより容易になり、反応混合物の粘度が低く維持され、そして残留モノマーの除去がより容易である。希釈剤は勿論普通の条件下では気体状であるので、希釈剤それ自体はポリマーから容易に除去することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超臨界二酸化炭素中で、必要に応じてラジカル開始剤の存在下で、73～400 barの圧力でそして31～200℃の温度でスチレン及びアクリロニトリルを重合させることを特徴とする、スチレン-アクリロニトリルコポリマーを製造するための方法。

【請求項2】 100重量部あたり5～1500重量部の二酸化炭素を使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】  $>10$ のI/D比を有する反応チューブ 10  
中で100～300 barの圧力で、70～200℃の温度で、そして1～10時間の滞留時間によって、スチレン及びアクリロニトリルを20～35:80～70の重量比で重合させることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項4】 重合を連続式並びに回分式方法によって行う、請求項1記載の方法。

【請求項5】 スチレン及びアクリロニトリルを高粘度反応器中で重合させることを特徴とする、請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、希釈剤としての超臨界二酸化炭素中でのスチレン-アクリロニトリルコポリマーの製造に関する。

【0002】 スチレン-アクリロニトリルコポリマーは、工業的には殆ど溶液重合によって又は塊状重合によって製造される。この重合はラジカル開始又は熱的開始で良い。コポリマーは一般にはランダムな構造を有する。“共沸”モノマー混合物、即ちポリマー中のスチレン対アクリロニトリルの量的な比がモノマー混合物の組成と同じである混合物が大抵は重合される。“共沸”組成は温度に依存する。60℃では、“共沸”スチレン/アクリロニトリル混合物は24重量%のアクリロニトリルを含む(J. Amer. Chem. Soc. 67, 1710 (1945))。 30

【0003】 スチレン-アクリロニトリルコポリマー(SAN)は、工業的には大抵は、モノマーそれ自体が溶媒として用いられるそして付加的な溶媒(エチルベンゼン)が加えて少量存在しても良い連続重合によって製造される。重合は通常は70重量%未満の転化率で終結されそしてポリマーは未反応モノマーから分離される。モノマーはこの方法にリサイクルされる。残留揮発成分はガス抜き押出機中での押出によってポリマーから除去される。ポリマーの後処理並びに残留モノマーの回収及びリサイクルには、ここで各々の場合においてかなりのコストが伴う。重合をより高い転化率を得ように行う(“塊状重合”)場合には、高度に粘性の反応溶液を巧みに扱わねばならないが、これはかなりのプロセスエンジニアリングコストを必要とし、そして残留モノマーをこのような溶液から除去しなければならないが、こ 50

れは技術的に困難である。

【0004】 本発明は、希釈剤としての超臨界二酸化炭素中で、必要に応じてラジカル開始剤の存在下で、73～400 barの圧力でそして31～200℃の温度でスチレン及びアクリロニトリルを重合させることを特徴とする、スチレン-アクリロニトリルコポリマーを製造するための方法に関する。

【0005】 その超臨界状態にある二酸化炭素の特性は、J. Org. Chem. 4, 5097～5101 (1984)中に述べられている。この引用文献によれば、二酸化炭素の臨界点は約31℃及び73 barに位置付けられる。希釈剤として超臨界二酸化炭素を使用することによって、反応の熱の放散がより容易になり、反応混合物の粘度が低く維持され、そして残留モノマーの除去がより容易である。希釈剤は勿論普通の条件下では気体状であるので、希釈剤それ自体はポリマーから容易に除去することができる。それは容易に製造することができそして生理学的に無害である。

【0006】 本発明による重合方法は、73～400 bar、好ましくは100～200 barの圧力で、そして31～200℃、好ましくは80～200℃の温度で実施することができる。重合反応は、熱的に、又は分解してラジカルを生成させる開始剤の助けによって開始することができる。スチレン及びアクリロニトリルの重合のための知られていてそして一般的であるすべての開始剤を使用することができる。適切な例(特に80～100℃の温度での)は、ジベンゾイルペルオキシド、2,2-アゾビス- (イソブチロニトリル) 及びtert-ブチルペルマレートを含む。ペルオキシド例えばジtert-ブチルペルオキシドは、145℃よりも高い温度で使用することができる。

【0007】 開始剤は、スチレン及びアクリロニトリルの重合のための通常的量で使用して良い。100重量部のモノマーあたり例えば0.005～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の開始剤が使用される。

【0008】 一般に、100重量部のモノマー混合物を基にして5～1500重量部、好ましくは20～900重量部の二酸化炭素が使用される。

【0009】 スチレン及びアクリロニトリルは好ましくは“共沸”混合比で使用される。しかしながら、この比を越えること又はそれより下に落ちることもまた可能である。重合は連続式又は回分式で行うことができる。

【0010】 多数の異なる反応器を使用することができる。これらの例は、高粘度反応器例えば攪拌タンクカスケード、スクリュウ、リスト(list)反応器、及び多相螺旋管反応器を含むが、それらに限定されない。

【0011】 重合の間に発生した熱を放散させるために、圧力装置が冷却システムを備えていることが望ましい。更に、装置を加熱することが可能であるはずであり、そして圧力装置は混合デバイス、例えば攪拌機(パ

ドルミキサー、馬蹄形ミキサー、散布ミキサー)を含むべきである。

【0012】重合は、例えば、まずその中に溶解された開始剤を含むモノマーを圧力装置中に導入すること、その後で二酸化炭素を液体の形で導入すること、及びオートクレーブを閉じた後で反応混合物を所望の重合温度に加熱することによって遂行することができる。重合の完了の後で、反応混合物を冷却し、そして圧力を解放することによって二酸化炭素を分離する。すると、粉末の固体残渣としてポリマーを製造することができる。

【0013】本発明による方法を実施する一つの特に有利なやり方は、チューブ状反応器中で連続的な流れによって反応を行うことである。原理的には、10よりも大きい $I/D$ 比を有するすべての圧力气密装置がチューブ状反応器として適切である。例えば、100mmの内径(clear diameter)を有する反応チューブによって適切な寸法が与えられる。反応チューブの長さは、温度、圧力、 $CO_2$ 含量及び開始剤濃度に依存して広い限度内で変わることができる反応の時間に依存する。例えば、20~30%の $CO_2$ 含量、120~200℃の反応温度、0.1重量%の開始剤の量及び1000~2000kg/時間のスルーputでは、長さ500mの反応チューブを使用することができる。原理的には、反応混合物からの圧力の連続式又は回分式解放は、すべての慣用的な工業的デバイス、例えばバルブ、ノズル又はフラッシュチューブによって遂行することができる。

【0014】ポリマー中の残留モノマーの含量を減らすためには、反応区分の終わりに熔融液としてポリマーが存在するように圧力解放を遂行することが有利である。この手段によって、残留モノマーをポリマー相から $CO_2$ に富んだ相の中へ制御された圧力解放ステップにおいて抽出することができる。通常要求に対応する残留モノマー含量を得るためには、圧力解放前に追加の超臨界 $CO_2$ を反応器中に注入することが有利であろう。圧力が完全に解放された後では、ポリマーは制御された温度での熔融液として得られるが、これは粒状化することができる。

【0015】平均分子量のそして分子量分布の測定は、GPC分析によってそして粘度測定によって遂行された。生成物の化学的特性決定はGPC/FT-IRによって遂行された。

【0016】

【実施例】

#### 実施例1

24.29gのスチレン、7.77gのアクリロニトリル及び0.33gのアゾビスイソブチロジニトリルを400mlのオートクレーブ中に導入した。149gの二酸化炭素をそれに添加し、そして攪拌機及びヒーターを備えていたオートクレーブを閉じた。反応混合物を攪拌

し(300rpm)そして80℃に加熱した。この手順の過程で116barの圧力が形成された。80℃及び116barでの5時間の反応混合物の滞留時間の後で、オートクレーブの内容物を冷却しそして圧力を解放した。白い固体が84%の収率で得られた。生成物の平均分子量は149,10<sup>3</sup>g/モル( $\eta=70.99\text{ml/g}$ )であった。生成物の特性決定はFT-IRによって遂行した。生成物は76%のスチレン及び24%のアクリロニトリルから成る組成を有していた。

#### 10 【0017】実施例2

図1は、本発明による方法の工業的実施態様を図示する。アクリロニトリル及びスチレンモノマーは受け器1及び2中に導入し、そしてアゾビスイソブチロジニトリルは開始剤として容器3中に導入する。それに開始剤が添加される、2430kg/時間のスチレン及び800kg/時間のアクリロニトリルから成るモノマー混合物を、計量ポンプによって制御された質量流量で、そしてこれらの成分の強力な混合が遂行される静止ミキサー4を経由して高圧ポンプ5に供給する。均一に混合されたモノマー/開始剤混合物を、高圧ポンプ5中で170barの圧力に上げ、そして平行に配置されている約500m長さそして100mm内径の2本の下流への流れ反応器6中にポンプで入れる。175barの圧力で圧縮された超臨界 $CO_2$ を、コンプレッサーステージ7から2つのモノマー混合物流れ中に注入し、モノマー混合物と混合し、そしてモノマー混合物が2本の流れ反応器6に入る前に、モノマー混合物を超臨界 $CO_2$ 中に溶かす。2本の流れ反応器6は二重にジャケットで覆われていて、そして加熱及び冷却することができる。流れ反応器6中の発熱反応は、重合が120℃で進行するように加熱又は冷却によって制御する。約2~3時間の滞留時間で共重合が流れ反応器6中で起きる。反応の後で、各々の反応混合物をフラッシュ螺旋管8を経由して圧力から連続的に解放し、そして加熱されたフラッシュ容器中に排出する。圧力の解放の間にフラッシュ容器9中に放出された気体状 $CO_2$ を、下流に配置された繊維ほこり分離器10中であり得る同伴された固体を無くし、そして熱交換器11中で約40℃に冷却した後でコンプレッサー7にリサイクルし、そしてかくしてこの方法中に再導入する。熔融されたコポリマーを、フラッシュ容器9の油溜めからポンプ12を経由して110℃で取り出し、既知のやり方で成形機械を経由して導きそして水浴13中に粒状化する。

【0018】図2中に図示されたもう一つの有利な解決策においては、ポリマー熔融液/ $CO_2$ 混合物の73barよりも高い圧力でのフラッシュ容器9中へのフラッシュ移動には、新しい超臨界 $CO_2$ によって運転される連続的な向流抽出カラムが続き、そして常圧での第二フラッシュ容器15中へのフラッシュ移動は、向流抽出段階の後までは遂行されず、そして110℃の温度でポリ

マ-溶液が更なる処理の目的のために溶液ポンプ 1  
2 によって第二フラッシュ容器から取り出される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明による方法の工業的实施態様を図示する  
略図である。

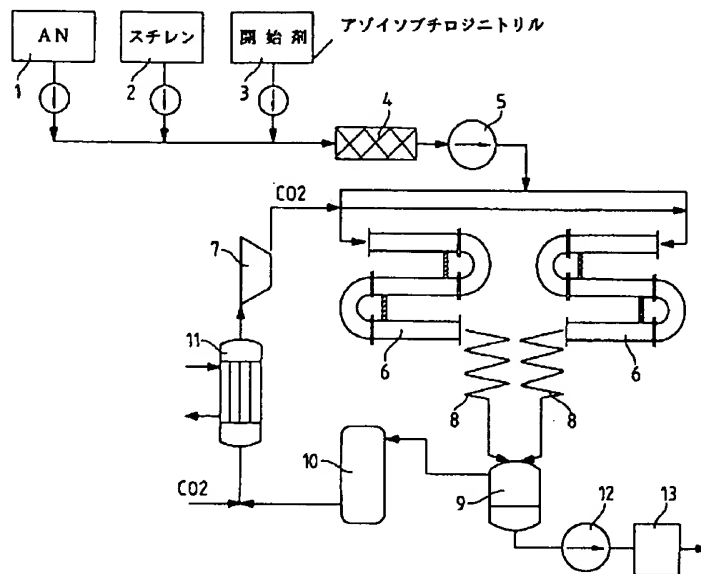
【図 2】 本発明による方法のもう一つの工業的实施態様  
を図示する略図である。

【符号の説明】

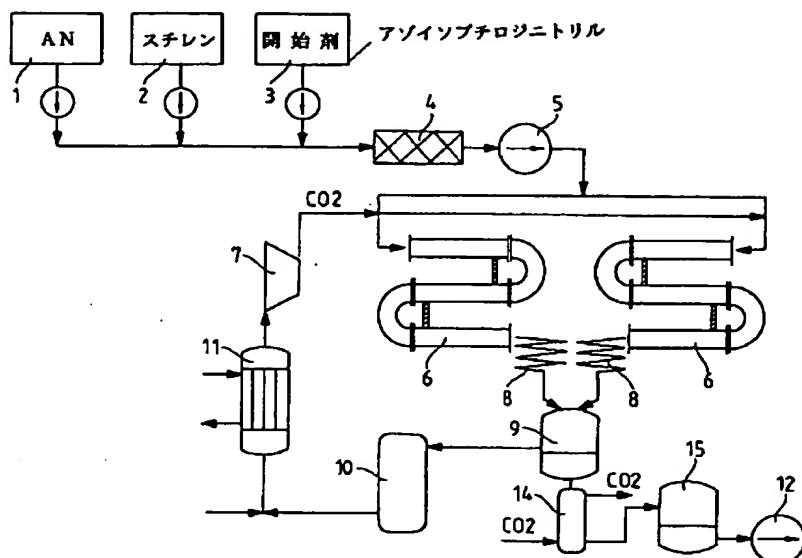
1、2 受け器  
3 容器  
4 静止ミキサー

5 高圧ポンプ  
6 流れ反応器  
7 コンプレッサーステージ  
8 フラッシュ螺旋管  
9 フラッシュ容器  
10 織物ほこり分離器  
11 熱交換器  
12 ポンプ  
13 水浴  
10 15 第二フラッシュ容器

【図 1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 ヘルムート・バルトマン  
ドイツ51373レーフェルクーゼン・ヘンリ  
ーテービーベテインガー・シュトラ  
ーセ15

(72)発明者 ハンス・エーリヒ・ガシエ  
ドイツ51519オーデンタール・ミヒヤエル  
スハーエ10  
(72)発明者 ツオルタン・クリクスファルシイ  
ドイツ51375レーフェルクーゼン・フラン  
ツ・マルクー・シュトラーセ32

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**